Дәріс 14.
Изоморфизм және полиморфизм ұғымдары. Полиморфизм түрлері

Дәріскер: х.ғ.к., доцент
Кудьярова Ж.Б.

- **Дәрістің мақсаты:** студенттерді изоморфизм, полиморфизм құбылыстарымен таныстыру және оларды әртүрлі қосылыстардың мысалы негізінде талдау.
- Дәрісте изоморфизм, полиморфизм құбылыстары және олардың түрлері қарастырылады, сонымен қатар олар әртүрлі қосылыстарды мысалға ала отырып талқыланады.



- 1819 жылы неміс химигі және кристаллографы Э. Митчерлих химиялық құрамдары түрлі, сонымен қатар бір біріне өте жақын болып келетін кейбір заттардың өте ұқсас формада кристаллизацияланатынын анықтады. Ол өзінің бұл ашқан құбылысын «изоморфизм» деп атады («изос» грекше –тең, бірдей, изоморфизм –теңформалы деген мағынаны білдіреді).
- Жас Д.И.Менделеев «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» атты кандидаттық диссертациясындаосы ашылған құбылысқа үлкен мән берген болатын. Бұл құбылыс қосылыстардың ұқсастығы және әр түрлілігі жайлы айтуға, кристалдық форма мен химиялық құрамды байланыстыратын заңдылықтарды орнықтыруға мүмкіндік берді. Алайда изоморфизмнің шынайы табиғатын түсіну, оның құрылымын анықтау кристалдардың ішкі құрылысын рентгенометриялық зерттеуден кейін мүмкін болды. Егер Митчерлих кристалдардың ішкі формасының ұқсастығына мән берсе, ал қазіргі кезде олардың кристалдық құрылысының жақындығы қарастырылады.
- Изоморфизм жағдайында химиялық құрылысы бойынша бірдей, тіпті ұқсас заттар құрылымның геометриялық қатынасының жақындығында кристаллизацияланады. Құрылымдардың геометриялық жақындығы бойынша, біз білетіндей, изоморфты кристалдар үшін құрылымдық бірліктің көлемдік өлшемінің жақындығы үшін құрылымның химиялық байланысы мен типінің ұқсастығы қажетті болып табылады.

Изоморфизмнің көлемдік ұқсастықсыз мүмкін еместігін айта кету керек.

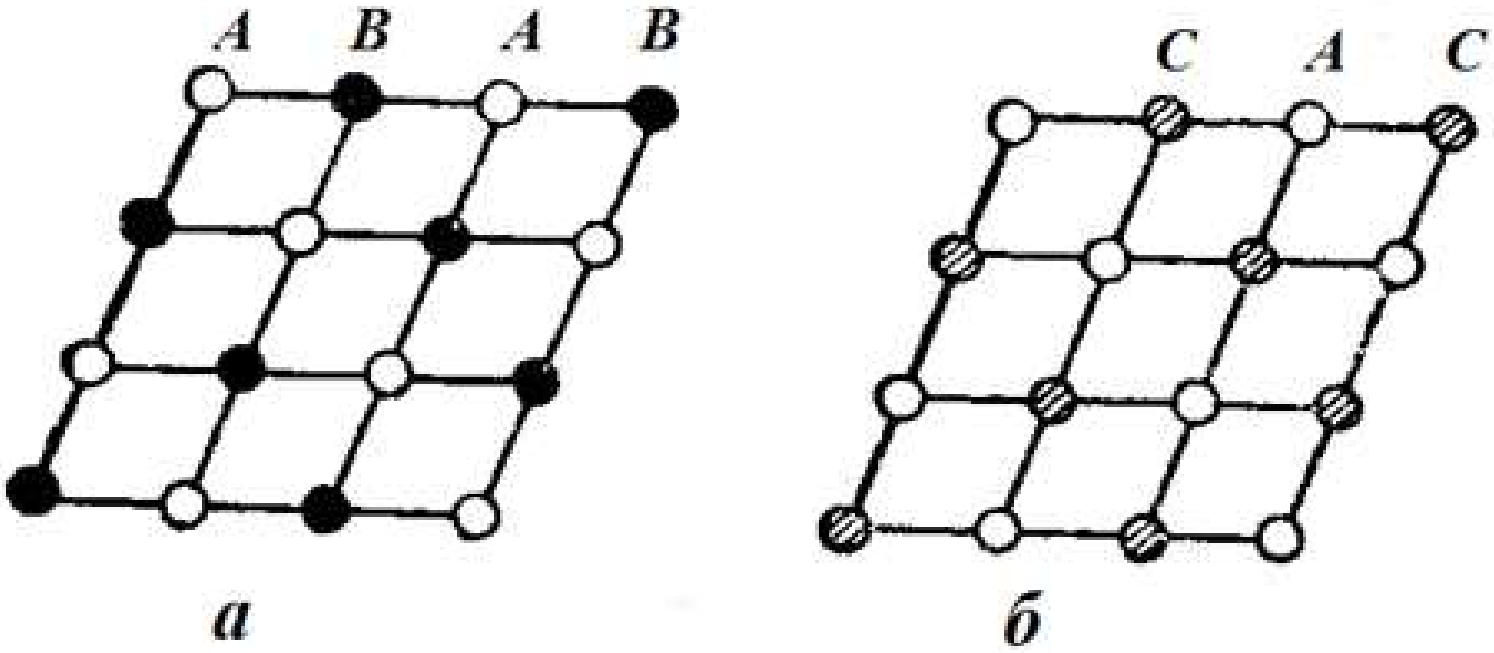
Ішкі құрылымның кристалдың ішкі формасында да шағылысатындығы белгілі. Нәтижесінде формасы бойынша жақын, бірақ құрамы бойынша ерекшеленетін кристалдық түзілімдер алынады.

Көптеген табиғи және жасанды қосылыстар жоғары айтылғандарды сипаттайды. Мысал ретінде көмірқышқылы қосылыстарының бірнеше түрін келтіреміз, олар мынадай әйгілі минералдар түзеді: кальцит ($Ca[CO_3]$), магнезит ($Mg[CO_3]$), смитсонит ($Zn[CO_3]$) және сидерит ($Fe[CO_3]$). Бұлардың барлығы тригональді сингонияда кристалданады. Олардың кристалдары ромбоэдр бойынша сынады,соңғысыныңбұрышыжоғарыдааталған заттар үшін біршама жақын болып келеді.Жоғарыдаайтылған ромбоэдрлер үшін үштік осьте қиылысатын қабырғалар арасындағы бұрыштарды көрсетейік:

Кальцит.	$101^0 55'$	Смитсонит	$103^0 21'$
Сидерит.	$101^0 55'$	Магнезит	$103^0 21'$

Осы қатарға аралық құрамды, кеңінен таралған минерал доломит ($CaMg[CO_3]$) те жатады (кальцит - $Ca[CO_3]$ және магнит - $Mg[CO_3]$).

- Доломиттің бұрышы кальцит пен магниттің бұрыштарына қатысты аралық болып келеді ($102^{0}38'$). Бұл ұқсастықты қалай түсіндіруге болады?
- Алдыңғы параграфтарда кристалдық құрылымдардың түзілуінде маңызды рөлді атомдық немесе иондық радиустардың шамаларының қатынасы атқаратындығы белгілі болды.
- Сызбалық түрде құрамдары бойынша бір біріне біршама жақын қосылыстардың екі сәйкесінше торларын AB және AC типті формуламен көрсетейік (56 сурет, а және б). А элементі екі қосылыстың да құрамына кірсін, ал В және С бөлшектері біртипті байланыс күштері кезінде жақын радиустарға ие.



Сурет 56 – Изоморфты қосылыстардың сәйкес атомдық торларының сызбасы

В.М.Гольдшмит принципіне сәйкес, мұндай қосылыстардың құрылымдары геометриялық жағынан ұқсас болуы керек. Басқаша сөзбен айтқанда, қабырғалар мен жақтар арасындағы бұрыш шамасы, бөлшектер мен торлар арасындағы аралықтар – бұның барлығы аталған жағдайларда екі құрылымда да тепе-тең болады. Олар тек бірінші құрылымның В бөлшектері екінші құрылымда С бөлшектерімен алмасатындығымен ерекшеленеді. Тепе-теңдік жағдайында немесе В және С радиустарының өте үлкен жақындығында АС геометриялық өзгермейді, егер ондағы С бөлшектері В бөлшектерімен алмастырылған болса (осы жағдай АС қосылысының бүкіл құрылымына да қатысты). Соңғысы шынайы құрылымдарда да жиі кездеседі. Осыған байланысты АВ-дан АС- ға үздіксіз алмасулар байқалады (100 % АВ-дан 100 % АС- ға дейін). Бұл құбылыс *жетілдірілген изоморфизм* деп аталады.

Жетілдірілген изоморфизм жағдайында екі изоморфты заттар аралық қосылыстардың қосылыстарының үздіксіз қатарын түзуі мүмкін.

Мұндай үздіксіз қатар магнезит $Mg[CO_3]$ пен сидерит $Fe[CO_3]$ үшін магний мен темірдің (темірдің шала тотығы)иондық радиустарының үлкен жақындығы нәтижесінде белгілі.

Бұл қатардағы кез келген аралық қосылыстың формуласын басымдық жағдайда $Mg[CO_3]$ келесідей түрмен жазуға болады: (Mg, Fe $[CO_3]$). Mg мен Fe арасындағы үтір Mg мен Fe бөлшектері өздерін бір элементтегі атом сияқты ұстайтындығын білдіреді. $Fe[CO_3]$ басымдығы жағдайында формула мынадай түр алады: (Fe, Mg $[CO_3]$). Жетілдірілген изоморфизмнің бұдан да күрделі мысалдары өте көп.

Табиғатта үздіксіз изоморфты қатардың ауыспалы қосылыстары кеңінен таралған, сонғы түрлеріне натрийлі далалық шпат – альбит пен кальцийлі далалық шпат – анортит жатады. Альбиттің химиялық формуласы – $Na[AlSi_3O_8]$, анортитікі – $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Альбиттен анортитке ауысу альбиттің $Na^{1+}Si^{4+}$ атомдық топтарын анортиттің $Ca^{2+}Al^{3+}$ атомдық топтарына алмастыру арқылы жүзеге асырылады.
Берілген жағдайда бұл топтардың бірдей суммалық валенттілігіне мән берейік (5 және 5), альбит формуласынан NaSi – ді, ал анортит формуласынан CaAl- ді алып тастағанда екі формула үшін де бір қалдық – $AlSi_2O_8$ шығады.

Иондық радиустардың ұқсастықтарының аз жақындығы берілген екі қосылыс арасындағы үздіксіз ауысудың жоқтығына алып келеді. Мысалы, кальцит $Ca[CO_3]$ және магнезит $Mg[CO_3]$ тек қана бір аралық құрамды қосылыс – доломитті береді.

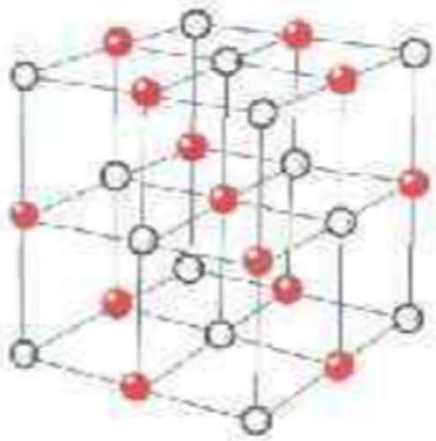
$CaMg[CO_3]_2$(R_{Ca+2}= 1,06; R_{Mg+2}= 0,78).

Доломит формуласындағы Ca және Mg арасындағы үтірдің жоқтығы изоморфты қоспаның емес, белгілі құрамды химиялық қосылыстың берілгендігін көрсетеді.

Изовалентті изоморфизм жағдайында бір иондардың алмасуы жүреді, олар бірдей валенттілікке ие. Бұл жағдайда иондардың саны да, құрылымдағы зарядтардың таралуы да сақталады. Жоғарыда келтірілген мысал магнезит $Mg[CO_3]$ пен сидерит $Fe[CO_3]$ осы жағдайға жатады.

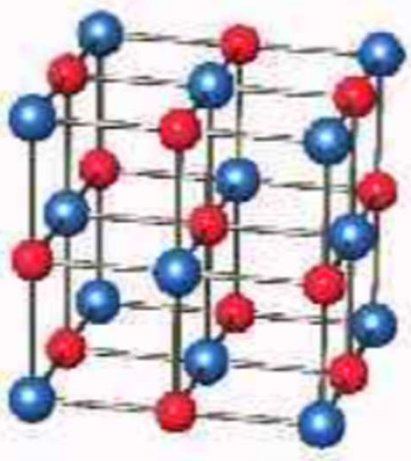
Гетеровалентті изоморфизм жағдайында бірдей иондар алмасады, бірақ валенттіліктері әр түрлі. Бұндай жағдайда ион саны сақталады, зарядтар қосындысы өзгереді. Гетеровалентті изоморфизмнің мысалына монацит ($Ce[PO_4]$) пен кроконт ($Pb[CrO_4]$) келтіруге болады.

Жоғарыда изоморфизмнің мысалына келтірілген далалық шпат – альбит пен анортит – изовалентті изоморфизмнен гетероваленттіге ауысу жағдайын сипаттайды. Мұнда зарядтар қосындысы бірдей, бірақ олардың таралуы өзгереді. Изоморфты кристалдарда элементарлы бөлшектерді қосу немесе алып тастау арқылы иондар алмасу жағдайларының күрделі түрлері бар. Мысал ретінде фторлы литий (LiF) мен фторлы магний (MgF_2) кристалдарын келтіреміз. Бұл екі зат ауыспалы изоморфты кристалдар түзеді, бұл жағдайда ауысу бірінші заттан екіншісіне немесе керісінше жүруі мүмкін ($LiF \leftrightarrow MgF_2$). Екі қосылыстың да құрылымы тығыз шар текше бума типіне жататындығы анықталған. Бірақ фторлы литий құрылымында (хлорлы натрий жағдайы сияқты) буманың барлық октаэдрлік ұяшықтары толтырылған, ал фторлы магний құрылымында мұндай ұяшықтардың жартысы ғана толтырылған.



K+

Na+



NaCl - ***галит***

KCl - ***сильвин***

Гольдшмидттің ережесі

Атомдар бір-бірін кең диапазонды концентрацияда алмастыра алады, егер :

- Радиустар 15% - дан аспайды.
- Зарядтар бір-бірінен аспайды.
- Атомдар бір типті байланыс түзеді.

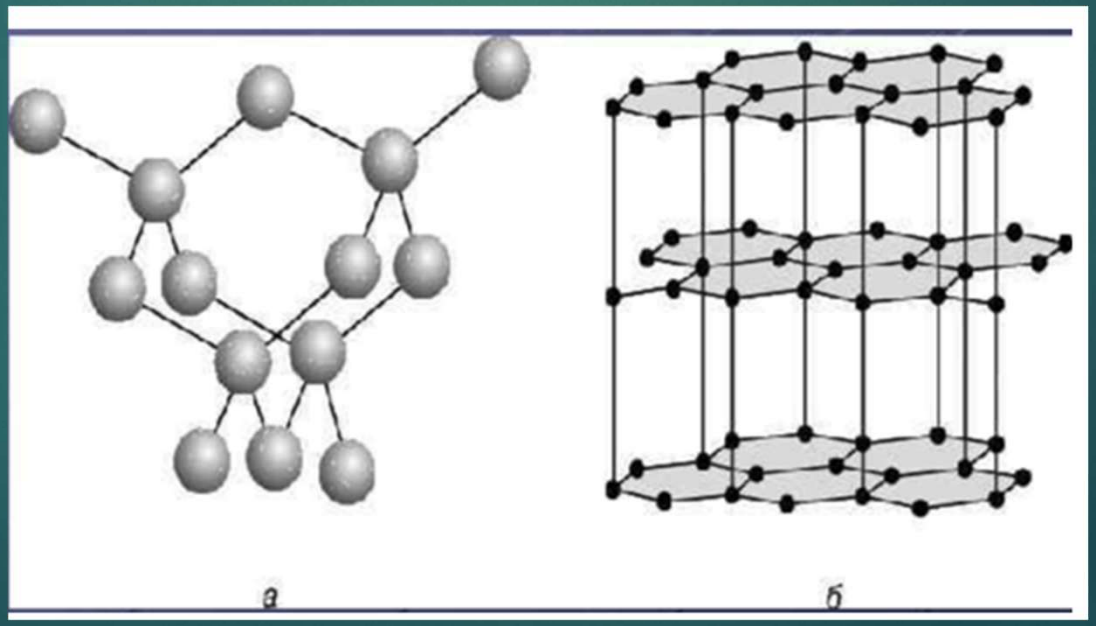
Полиморфизм

Полиморфизм изоморфизмге қарама-қарсы түсінік. Бұл құбылысты да Э.Митчерлих ашты. Полиморфизм жағдайында құрамдары бірдей заттардың бөлшектері түрлі құрылымдар түзеді. Бұған мысал ретінде көміртекті алуға болады, ол екі модификацияда кристаллизацияланады: кубтық алмаз және гексагональді графит. Бұл екі минерал бір бірінен қатты ерекшеленеді.

Алмаз – қатты зат. Қазіргі кезде ол бізге белгілі барлық минералдардың ішіндегі ең қатты зат (Моос шкаласында оған ең жоғарғы деңгей – 10 тән). Әдетте оның түссіз және мөлдір кристалдары өзінің күшті жарқылымен назарды аудартады. Айтылған қасиеттерінің арқасында табиғи және жасанды алмаз маңызды шлифтейтін және кесетін материалдардың қатарына жатады.

Графиттің қасиеттері мүлде басқа. Ол қаттылығы бойынша Моос шкаласында талькпен бірге бірінші орында (қаттылығы 1); ол қағазды бояйды (графиттік қарындаштар). Графит агрегаттары өзінің мөлдір еместігімен және қаралығымен немесе болат-сұр түсімен ерекшеленеді.

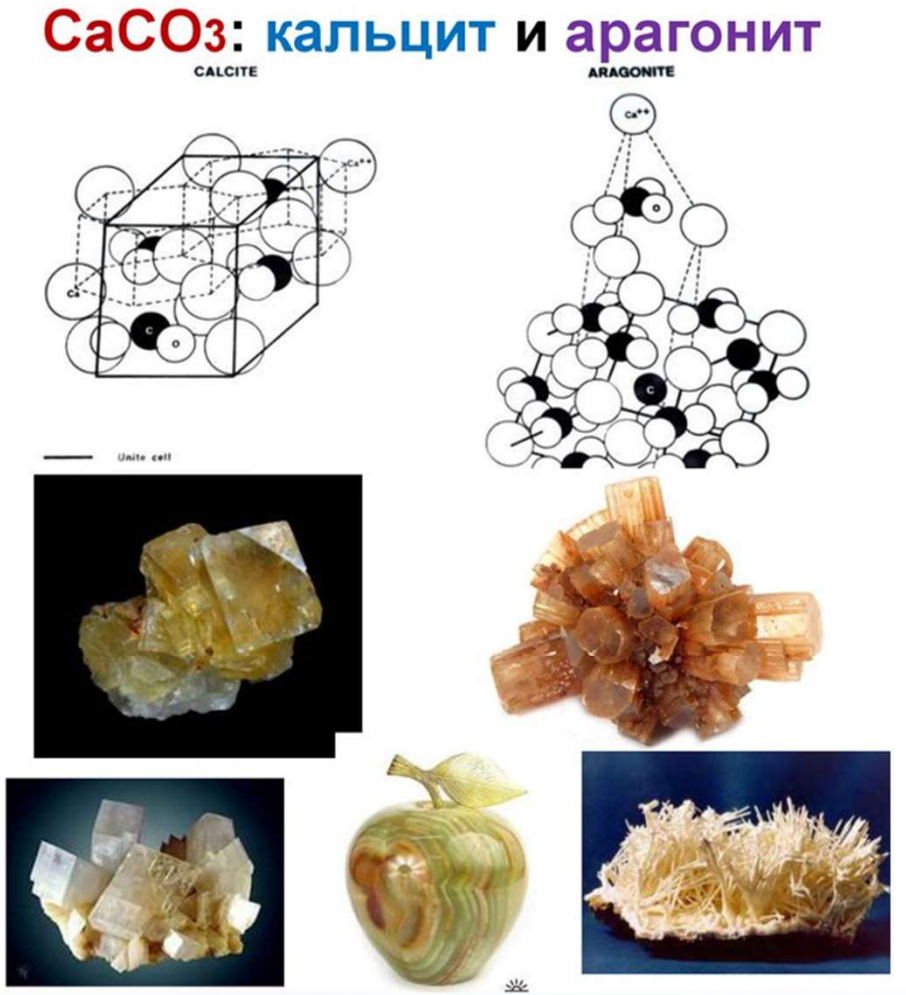

Гексагональная сингония
Кубическая сингония


а
б

- Осы айтылған екі зат тығыздықтары бойынша күшті ерекшеленеді. Алмаздың тығыздығы 3,5-3,6, графиттің тығыздығы 2,2. Бұның барлығы екі минералдың құрылымындағы ерекшеліктерімен байланысты.
- Басқа заттар тобы үшін мысалдар келтірейік. Күкірттің гексагональді, ромбтық және моноклинді модификациялары белгілі. Элементтерге (көміртек, күкірт және т.б.) қатысты полиморфизм жиі *аллотропия* деп аталады.
- Әр түрлі полиморфты түрлер ретінде күрделі қосылыстар да кездеседі. Жоғарыда бірнеше рет кальцит ($Ca[CO_3]$) аталды, ол тригональді сингонияда кристаллизацияланады. Сонымен қатар, табиғатта осы құрамдас басқа минерал бар, бірақ ол – ромбалық сингонияға жататын арагонит.
- Бөлшектердің табиғаты жайлы қазіргі көзқарастар белгілі құрамды заттар үшін полиморфтық модификацияның болуын оңай түсіндіреді. Негізінде, атомдық (иондық) сфералар шамасы бойынша өзгереді және бірқатар себептер бойынша деформацияланады, яғни температура мен қысымға тәуелді.

Әр түрлі полиморфты түрлер ретінде күрделі қосылыстар да кездеседі. Жоғарыда бірнеше рет ***кальцит*** (Ca[CO3]) аталды, ол тригональді сингонияда кристаллизацияланады.

Сонымен қатар, табиғатта осы құрамдас басқа минерал бар, бірақ ол – ромбалық сингонияға жататын ***арагонит***.



Бақылау сұрақтары:

- Изоморфизм және полиморфизм ұғымдарын түсіндіріңіз.
- Изовалентті және гетеровалентті изоморфизм түрлеріне мысалдар келтіріңіз.
- Полиморфизмді сипаттаңыз және мысалдар келтіріңіз.
- Нақты мысалдар негізінде полиморфты модификациялардың қасиеттерін салыстырыңыз.

Әдебиеттер:

1. Абдулкаримова Р.Г., Кудьярова Ж.Б. Кристаллохимия. - Алматы, 2015.

2. Пущаровский Д.Ю. Структура и свойства кристаллов. М.: ГЕОС, 2022. – 260 с.

3. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. – МГУ, 2010.